

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑯公開特許公報(A) 平1-176226

⑯Int.Cl.

C 01 G 33/00
~ 35/00

識別記号

庁内整理番号

A-7202-4G
D-7202-4G

⑯公開 平成1年(1989)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯発明の名称 酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法

⑯特 願 昭62-336179

⑯出 願 昭62(1987)12月28日

⑯発明者 佐々木 広美 山口県宇部市厚南区大字際波677-8

⑯発明者 田中 正 山口県宇部市草江1丁目2-18-303

⑯発明者 宗野 靖 山口県宇部市厚南区大字際波269-5

⑯出願人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

⑯代理人 弁理士 坂本 栄一

明 細 目

1. 発明の名称

酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法

2. 特許請求の範囲

中性もしくは、堿基性の条件下で晶出させた水酸化ニオブまたは水酸化タンタルで、フッ素含有量が8重量%（前記酸化物換算）以下である水酸化物を酸化物換算重量に対し2重量%以上の段階で、かつpH6以下の条件下で処理するようにしたことを特徴とする酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化ニオブまたは酸化タンタルの粉体特性の改質に関するものである。

(従来の技術)

酸化ニオブまたは酸化タンタルは、金属ニオブまたは金属タンタル、炭化ニオブ、炭化タンタルなどの原料や、光学レンズ用添加剤、電子材料用原料などに使用され、原料として高純度

品の要請が高まっている。一般に、酸化ニオブまたは酸化タンタルは、原料鉱石を公知の方法に従ってフッ酸で分解し、ニオブまたはタンタルのフッ化物錯塩溶液にアンモニアなどのアルカリを加えて、金属水酸化物を沈殿させ、これを乾燥、焼成することによって金属酸化物が得られる。しかし、上記の方法では、フッ素分の残留と共に、ニオブまたはタンタルの水酸化物は、普通の方法では非常に微細であるため、遠心、乾燥などの工程が複雑となり、高価な設備を要するという問題点があった。

これらの問題点を改善する方法として、特公昭49-30354号公報では、ニオブまたはタンタルのフッ化物錯塩溶液に炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムを添加し、ついで加熱して得られる沈殿物を常法に従って焼成処理することを特徴とする、遼遇性のよい粗粒状水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。

一方、特開昭51-10197号公報では、フッ化ニ

特開平1-176226 (2)

オブまたはフッ化タンタル水溶液をアンモニアと反応させて水酸化物を得る際、pH9以上の条件で処理することにより、前記水酸化物中のフッ素を除去することを特徴とする高純度水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。

また、本発明者らは先に、フッ素を含むニオブまたはタンタル水酸化物の不純物除去に、塩酸とホウ素を用い処理する精製方法（特願昭62-138385号）を提案したが、これら水酸化物はいずれも乾燥時に固結凝集を起こし、更に酸化物への焼成工程においてはこの現象が顕著に現われ粉砕工程を必要とする。

（発明が解決しようとする問題点）

このように、水酸化ニオブ又は水酸化タンタルは乾燥および焼成において固結をおこしやすく、そのため粉体特性を著しく悪化させる。一方フッ素含有量の高い水酸化ニオブまたは水酸化タンタルから酸化物を得ると固結凝集は幾分緩和されるものの粒子の異常成長や、異常結晶

の生成をみるのみならず、発生するフッ素含有ガスによる設備機器の損耗、作業環境の悪化、更には機器属性による異物の混入等で純度低下を招く。

（問題点を解決するための手段）

本発明はかかる問題点を解決するため種々検討した結果、中性もしくは、塩基性の条件下で品出させた水酸化ニオブまたは水酸化タンタルで、フッ素含有量が8重量%（前記酸化物換算）以下である水酸化物を、酸化物換算重量に対し2重量%以上の中性で、かつpH6以下の条件下で処理するようにしたことにより、水酸化物の乾燥あるいは焼成により生成するこれら酸化物の固結凝集を防止し、乾燥、焼成の負荷、更には粉砕工程の軽減、省略化が計ることを見い出し、本発明に到達したものである。

本発明において、改質に使用する水酸化ニオブ、水酸化タンタルは周知の方法で合成されたものにも適用できるが、なかんずくニオブまたはタンタルのフッ化物水溶液またはシウク酸塩

水溶液を添加し pH8 以上の塩基性領域で品出される、水酸化ニオブまたは水酸化タンタルに適用する場合特に有効である。

なお、酸処理に際しては水酸化ニオブまたは水酸化タンタル中のフッ素含有量は、ニオブまたはタンタルの酸化物換算で8重量%以下であることが望ましく、それ以上のフッ素含有量であると、酸処理による水酸化物の溶解損失を招き経済的でない。

本発明における酸処理は、酸洗浄あるいは水酸化物を酸水溶液中でスラリーとなし攪拌するリバブル処理を意味し、使用する酸類は塩酸、硫酸および硝酸等の無機酸および酢酸、クエン酸、ギ酸等の有機酸であり、その使用量はニオブまたはタンタルの酸化物換算重量に対し2重量%以上好ましくは5～50重量%で通常は水酸化物の過剰分離時、濃度5～20重量%の酸水溶液を用い洗浄、あるいは数分のリバブル後周知の固液分離操作、例えば遠心、遠心分離、デカントーション等によってリバブル媒体から分離

し水洗したのち、付着水分を例えれば 110～160℃の温度で乾燥すれば、固結凝集のおこらない乾燥物、更にはこれを 600～900 ℃での焼成による酸化物の製造においても、これら固結凝集は殆ど認められない粉体特性の改質された酸化物を得ることができる。

なお、洗浄あるいはリバブルに使用する酸の量が2重量%以下では、残存アルカリのためpHが6以下の中性域に下がらず改質の効果がでない。

本発明における酸処理が、いかなる機構に基づき固結凝集を防止するかは明らかではないが、液のpH、水素イオン濃度によっておきる現象であろうOH⁻とP⁻あるいは H₂O と NH₄P の置換、更には乾燥品の BET比表面積の増加からして、細孔状態の変化に基づくものと考察される。

このように本発明は、極めて簡単かつ簡便な操作で所期目的を達成することができるが、以下本発明によって製造された水酸化ニオブまたは水酸化タンタルおよび酸化物の改良された粉

体特性は、水酸化ニオブまたは水酸化タンタルのフッ素含有量や粉体特性は製造方法によって大きく異なり、また焼成酸化物の粉体特性も焼成温度、量、方法等によって異なる。

すなわち、フッ素含有量 0.2質量%（酸化物換算）以下に減少した水酸化ニオブを、常法に従って乾燥させた 150°C 乾燥物を解砕し 100メッシュ網を通過させた物の粉体特性として BET 比表面積、JIS K5101 のカサ比重を参考として示すと、BET 比表面積 15~20m²/g、カサ比重 0.3~0.6g/cc であり粉体は固結凝集した粗粒が多量に存在する。一方本発明方法で製造すれば焼成酸化物は解砕することなく網を通過し、カサ比重 0.2~0.5g/cc、平均粒径 0.5~3 μm で粉体は固結、粗粒のない粉体特性のすぐれた酸化物が得られる。

また、フッ素含有量（酸化物換算）1~8質量%と比較的高い水酸化物を本発明方法で処理しても同様の効果が得られるのみならず、得られた乾燥水酸化物を焼成した酸化物は、処理を行なわない酸化物よりも粒子成長が著しく少ない酸化物が得られる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、乾燥物は解砕し、100メッシュ網を通

過させた物を、焼成酸化物の解砕物の粉体特性を測定した。カサ比重は JIS K5101 の方法、平均粒径（自然沈降法）は島津粒度分布測定装置 SA-CP2形を用い測定した。

実施例 1

テフロン製 500ml 反応容器にイオン交換水と 25質量% アンモニア水を加えたのち、フッ化ニオブ溶液（酸化物換算 10質量%）を添加、中性以上の pH 9 で水酸化ニオブを晶出しがラリー濃度 8 质量%（酸化物換算）の水酸化ニオブスラリー 400kg を製造した。以下この水酸化ニオブスラリーを用いた。

上記水酸化ニオブスラリー 400g（酸化物換算 32g）をスッチュで通過したのち、1L のイオン交換水で洗浄した。この通過物のフッ素含有量は 0.25質量%（酸化物換算）であった。この物を引焼き酸化物換算量に対し 25質量% の塩酸量となるよう 8 质量% に希釈した塩酸 100g で洗浄し、引焼き 500ml のイオン交換水で洗浄した。ついでこの物を温度 150°C で 20 時間

乾燥し粉体特性を測定したが、良好で固結凝集物は全く認められなかった。また、この乾燥物を 800°C で焼成し五酸化ニオブとなしその粉体特性を測定したが、良好で固結凝集物は同様に認められなかった。その結果を第 1 表に示す。また、その SEM 写真を第 1 図に示す。

実施例 2

実施例 1 で製造したスラリー 400g（酸化物換算 32g）をスッチュで通過したのち、1L のイオン交換水で洗浄した。この通過物のフッ素含有量は 0.25質量%（酸化物換算）であった。この通過物を 1L のテフロン容器に移しイオン交換水 500ml を加えて再分散させたのち、酸化物換算量に対し 4 质量% の塩酸量となるよう 35質量%、塩酸 3.7g を添加し、粉体特性調節の為スラリーの pH 5 に調節したのち通過し引焼き 500ml のイオン交換水で洗浄した。この物の乾燥物及び焼成酸化物は、実施例 1 と同様に粉体特性は良好で固結凝集物は全く認められず、粉体特性は調節されていた。その結果を第 1 表

に示す。

実施例3、4、5

他の鉱酸として硝酸、硫酸、または有機酸として酢酸を酸化物換算重量に対し25重量%となるよう8重量%に希釈した液を用い、実施例1と同様に行ない、水酸化ニオブを得た。この物の乾燥物及び焼成乾燥物は実施例1と同様に粉体特性は良好で固結した凝聚物は全く認められなかった。その結果を第1表に示す。

実施例6

実施例1で製造したスラリー100kg(酸化物換算8kg)を小型のフィルターブレス機で通過し、イオン交換水120Lで洗浄した。この物のフッ素含有量は4.8重量%(酸化物換算)であった。引焼き酸化物換算重量に対し20重量%の塩酸となるよう8重量%に希釈した塩酸20kgで洗浄したのちイオン交換水120Lで洗浄した。この物の乾燥物及び焼成乾燥物は実施例1と同様に粉体特性は良好で固結凝聚物は全く認められなかった。その結果を第1表に示す。

実施例7、8、9、10

5Lテフロン容器にイオン交換水と25重量%アンモニア水を加えたのち、フッ化タンタル溶液(酸化物換算10重量%)を添加、中性以上のpHで水酸化タンタルを晶出し、スラリー濃度8重量%(酸化物換算)の水酸化タンタルスラリー4kgを製造した。以下この水酸化タンタルスラリーを用いた。

上記水酸化タンタルスラリー400g(酸化物換算32g)をスッチャで通過したのち、1Lのイオン交換水で洗浄した。この過剰物のフッ素含有量は、0.3重量%(酸化物換算)であった。この物を引焼き酸化物換算重量に対し25重量%の鉱酸となるよう塩酸、硝酸、硫酸、また有機酸として酢酸を8.重量%に希釈した液で洗浄したのち、引焼き500mLのイオン交換水で洗浄した。この物を150℃で20時間乾燥し、粉体特性を測定したが、粉体特性は良好で固結凝聚物は全く認められなかった。また、この乾燥物を800℃で焼成し、五酸化タンタルとなしその粉

比較例1

実施例1で製造したスラリー400g(酸化物換算32g)をスッチャで通過したのち、1.5Lのイオン交換水で洗浄した。この物を150℃で20時間乾燥し粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝聚した粗粒が多量に存在していた。また、この乾燥物を800℃で焼成し粉体特性を測定したが、固結凝聚した粗粒が多量に存在していた。その結果を第1表に示す。また、そのSEM写真を第2図に示す。

比較例2

実施例1で製造したスラリー100kg(酸化物換算8kg)を小型のフィルターブレス機で通過し、イオン交換水240Lで洗浄した。この物を150℃で20時間乾燥し粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝聚した粗粒が見られた。また、この乾燥物を800℃で焼成し粉体特性を測定したが同様に固結凝聚した粗粒が見られ、実施例6に比較し粒子は成長していた。その結果を第1表に示す。

体特性を測定したが、良好で固結凝聚物は全く認められなかった。その結果を第2表に示す。

比較例3

上記水酸化タンタルスラリー400g(酸化物換算32g)をスッチャで通過したのち、1Lのイオン交換水で洗浄した。この物を150℃で20時間乾燥し、粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝聚した粗粒が多量に存在していた。また、この乾燥物を800℃で焼成し、粉体特性を測定したが、固結凝聚した粗粒が多量に存在していた。その結果を第2表に示す。

(以下余白)

第 1 表

	乾燥水酸化ニオブ			焼成五酸化ニオブ		
	BET (m ² /g)	カサ比重 (g/cc)	固結記載 有・無	平均粒径 (D ₅₀ μm)	カサ比重 (g/cc)	固結記載 有・無
実施例1	102	0.24	無	0.59	0.27	無
実施例2	75	0.33	-	0.55	0.35	-
実施例3	87	0.25	-	0.69	0.29	-
実施例4	75	0.27	-	1.00	0.35	-
実施例5	80	0.30	-	0.90	0.32	-
実施例6	82	0.29	-	1.01	0.29	-
比較例1	17	0.37	有	6.1	0.51	有
比較例2	25	0.40	-	3.2	0.42	-

第 2 表

	乾燥水酸化タンタル			焼成五酸化タンタル		
	BET (m ² /g)	カサ比重 (g/cc)	固結記載 有・無	平均粒径 (D ₅₀ μm)	カサ比重 (g/cc)	固結記載 有・無
実施例7	95	0.38	無	0.81	0.63	無
実施例8	85	0.40	-	0.92	0.71	-
実施例9	77	0.45	-	1.09	0.75	-
実施例10	80	0.41	-	1.01	0.71	-
比較例3	20	0.61	有	7.5	1.28	有

(発明の効果)

本発明によって製造された水酸化ニオブまたは水酸化タンタルは特別な処理や乾燥方法を利用しなくとも常法に従って乾燥するだけで BET 比表面積 70 m²/g 以上を有し、粉体特性の改良された良好な乾燥物が得られる。また、この乾燥物を常法に従って焼成すれば、粉体工程を必要としない粉体特性の改良された良好な酸化物が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明における実施例 1 および比較例 1 の夫々乾燥水酸化ニオブおよび焼成五酸化ニオブ粉体の粒子構造を示す SEM 写真である。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂本栄一

